

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-239212

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

C08G 81/00

C08L 81/02

(21)Application number : 04-076359

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 27.02.1992

(72)Inventor : INOUE SATOSHI
MIKAWA NAOHIRO
WATANABE ICHIGEN
IKEDA TADAO**(54) MODIFIED POLY(ARYLENE SULFIDE) RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:****PURPOSE:** To improve the adhesion of a poly(arylene sulfide) to metal or other inorganic substrate while maintaining good properties inherent in the polymer, such as heat resistance and solvent resistance.**CONSTITUTION:** The objective composition comprises, as essential ingredients, a coupling agent and an epoxy-modified sulfide obtained by reacting a poly(arylene sulfide) with an epoxy resin in a polar organic solvent.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

28.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3162785

[Date of registration]

23.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239212

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/02	N T X	7167-4 J		
81/00	N U U	7142-4 J		
C 0 8 L 81/02	L R G	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-76359	(71)出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)2月27日	(72)発明者	井上 敏 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	三川 直浩 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	渡辺 一玄 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 久保田 耕平 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 変性ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリアリーレンサルファイド本来の良好な耐熱性、耐溶剤性などの特性を維持したまま、金属その他の無機基材との接着性を向上する。

【構成】 ポリアリーレンサルファイドとエポキシ樹脂とを極性有機溶媒中で反応させて得られるエポキシ変性サルファイドとカップリング剤とを必須成分として含むことを特徴とする変性ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリーレンサルファイドとエポキシ樹脂とを極性有機溶媒中で反応させて得られるエポキシ変性ポリアリーレンサルファイドとカップリング剤とを必須成分として含むことを特徴とする変性ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエポキシ変性ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、金属その他の無機基材との接着性に優れていて、構造材料用または機械部品などとして有用なエポキシ変性ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンサルファイド（以下、「PPS」という）によって代表されるポリアリーレンサルファイド（以下、「PAS」という）は耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性および難燃性に優れており、各種の成形材料として利用されているが極性基を有していないため、金属その他の無機基材との接着性に劣る。従って、例えば、DIPSスイッチ等の金属端子を包含する成形物においてPASと金属との密着の信頼性に乏しいという問題点がある。

【0003】 PASの接着性、成形加工性、およびその他の特性を改善する目的でPASにエポキシ樹脂を溶解状態で混練することが知られている（特公平3-16386、特開昭64-69657、特公昭54-39856）。しかしながら、PASにエポキシ樹脂を溶解状態で混練してなる組成物の金属その他の無機基材との接着性は決して満足できるものではなく、より高い接着性が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記のような従来の技術の欠点を解消して、PAS本来の良好な耐熱性、耐溶剤性などの特性を維持したまま、金属その他の無機基材との接着性に優れたPASを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリアリーレンサルファイド（PAS）とエポキシ樹脂とを極性有機溶媒中で反応させて得られるエポキシ変性PASとカップリング剤とを必須成分として含むことを特徴とする変性PAS樹脂組成物を提供する。

【0006】 本発明のエポキシ変性PASの製造に使用するPASは、その骨格が次の式（I）で表わされるアリーレンサルファイド結合からなるか、または該アリーレンサルファイド結合（I）を主成分とし、

【0007】

【化1】

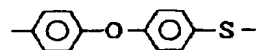


(I)

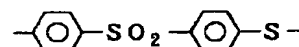
【0008】 次の式（II）で示されるエーテル結合、次の式（III）で示されるスルホン結合、次の式（IV）で示されるビフェニル結合、次の式（V）で示される置換フェニルスルフィド結合（但し、式（V）中、R¹ はアルキル、ニトロ、フェニル、アルコキシ、またはカルボキシル基を示す。）、次の式（VI）で示される3官能結合で例示されるような共重合成分から導かれる結合を劣成分として含有していてもよい。但し、当該共重合成分は、30モル%未満であることが好ましい。

【0009】

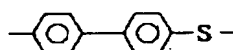
【化2】



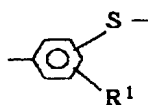
(II)



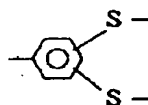
(III)



(IV)



(V)

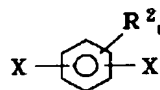


(VI)

上記のような骨格を有するPASは、例えば、アルカリ金属サルファイド（代表的には硫化ソーダ）とジハロゲン化合物とを反応させることによって得られる。ここで、原料として使用されるジハロゲン化合物の例としては、下記の式で示されるジハロゲン化ベンゼンが挙げられる。

【0010】

【化3】

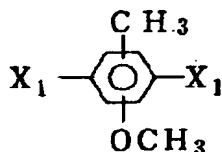
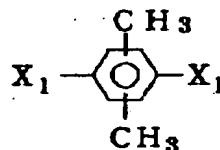
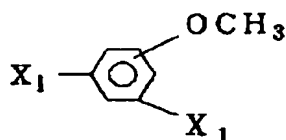
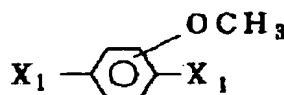
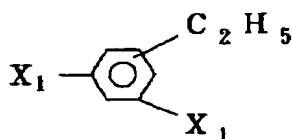
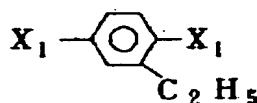
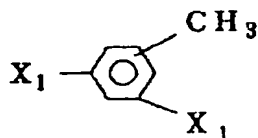
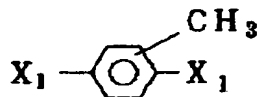
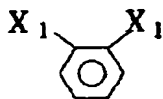
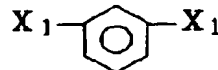
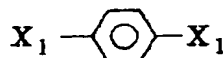


（式中R² は炭素原子1～3個のアルキルもしくはアルコキシ基を示し、nは0～3の整数を示し、Xはハロゲン原子を示す）。

【0011】 かかるジハロゲン化ベンゼンの具体例としては、次の式で示される化合物が挙げられる。但し、これらの式において、X₁ はハロゲン原子であって、その例としてClまたはBrが挙げられる。これらジハロゲ

ン化ベンゼンは、一般に混合物の形態で用いられるが、この混合物中にパラ体のジハロゲン化物が85モル%以上含まれることが好ましい。

*【0012】
【化4】



【0013】アルカリ金属サルファイドとジハロゲン化物との反応に際して、必要に応じて、ジハロゲン化物に対し5モル%以下の範囲内で、トルクロルベンゼンなどのトリハロゲン化物を反応系に添加してもよい。重合反応は、極性溶媒中で、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で行なうとよい。この際に、重合度を調節するために、カルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩、水酸化アルカリなどを添加するのが望ましい。好ましい重合反応の温度および時間は、およそ120~300℃で2~10時間である。反応は不活性ガスの雰囲気下に行なうのが望ましい。反応終了後、固体生成物をろ別し、脱イオン水で十分洗浄、乾燥してPAS樹脂が得られる。

【0014】PASは重合後酸素雰囲気において加熱す

ることにより、あるいは過酸化物等の架橋剤を添加して加熱することにより架橋して高分子量化しうえ、エポキシ樹脂との反応に供することも可能である。本発明で使用するPASは上記のように種々のタイプのものが広く使用可能であるが、脱イオン処理して得たナトリウム含有量が900ppm以下、特に500ppm以下のPASを用いるのが好ましい。脱イオン処理としては酸処理が挙げられる。

【0015】酸処理の代表的な方法は、酸またはその水溶液にPASを浸漬せしめる方法である。酸処理に際し、適宜攪拌または加熱することも可能である。酸処理方法の具体例としては、pH4の酢酸水溶液にPAS粉末を浸漬し、約30分間攪拌する方法が挙げられる。酸処理を施されたPASは残留している酸または塩を除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要であ

る。洗浄に用いる水は、酸処理による変性効果を損ねよう蒸溜水および脱イオン水であることが好ましい。PASの酸処理に用いる酸は、PASを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、その具体例としては酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸、プロピオン酸が挙げられる。なかでも、酢酸および塩酸が好ましく、また、硝酸はPASを分解劣化させるので好ましくない。

【0016】本発明においてPASの変性に使用されるエポキシ樹脂は分子内に少くとも2つのエポキシ基を有するものであれば特に限定されるものではなく、その具体例としては、共役または非共役ジエン、共役または非共役環状ジエンおよび共役または非共役ジエンを有する不飽和カルボン酸エステルなどのエポキシ化物、脂肪族ジオール、脂肪族の多価アルコール、ビスフェノール類、フェノールノボラックおよびクレゾールノボラックなどとエピクロルヒドリンまたはβ-メチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、ジカルボン酸とエピクロルヒドリンまたはβ-メチルエピクロルヒドリンとを反応して得られるポリグリシジルエステルなどが挙げられる。

【0017】PASとエポキシ樹脂とを極性有機溶媒中で反応させてエポキシ変性PASを調製するには、上述のように合成（重合）し、精製したPASとエポキシ樹脂とを極性有機溶媒中で反応させる方法、またはPASの合成（重合）時に生成する溶液状またはスラリー状反応液にエポキシ樹脂を加えて反応させる方法が採られる。

【0018】合成（重合）し、精製して得たPASとエポキシ樹脂とを反応させるに際し、両反応成分の仕込割合は、PAS100重量部に対しエポキシ樹脂0.1重量部以上、好ましくは1~100重量部とする。エポキシ樹脂の量が0.1重量部未満では本発明の目的は達成できない。PASの合成時に生成する溶液状またはスラリー状反応液にエポキシ樹脂を加えて反応させる際は、反応液100重量部に対しエポキシ樹脂0.01重量部以上、好ましくは0.1~20重量部を加える。

【0019】エポキシ樹脂をPAS合成時に生成する反応液に加えるには、PAS合成（重合）完了後直ちに温度が高いうちに添加してもよいし、または合成（重合）完了後十分な時間を経て反応液が冷えてから添加してもよい。また、エポキシ樹脂はそのまま反応液に添加してもよいし、有機溶媒に溶解して溶液として添加してもよい。

【0020】PASとエポキシ樹脂との反応に反応媒体として用いられる極性有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが挙げられる。反応温度および反応時間は一般に室温~300℃、好ましくは100℃~280℃および10分~

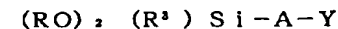
20時間の範囲で選ぶことができる。

【0021】反応終了後、スラリーを濾過し、得られたケーキをアセトン、NMPなどのエポキシ樹脂を溶解し得る溶剤で洗浄し、次いで乾燥する。NMPのような高沸点の有機溶媒で洗浄した場合は、乾燥を容易にするため、さらにイオン交換水などで洗浄することが望ましい。

【0022】PASとエポキシ樹脂との反応を行うに際し、必要ならば、反応系中にエポキシ樹脂の硬化剤や、PASとエポキシ樹脂との反応を促進する触媒を存在させてもよい。硬化剤は、本発明による反応に従ってPASに結合したエポキシ樹脂とさらに他のエポキシ樹脂との結合を促す作用を有するので、PASに結合するエポキシ樹脂の量を増大するのに役立つ。硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として一般に用いられているアミン類、酢無水物、イミダゾール類、多硫化物、フェノール樹脂などを加えることができる。これらの硬化剤に硬化促進剤を併用することもできる。PASとエポキシ樹脂との反応を促進する触媒としては第3級アミンおよびホスフィンが好ましく用いられる。それらの具体例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。本発明の方法で得られるエポキシ変性PASの重量平均分子量は5,000~100,000であることが好ましい。

【0023】本発明に従ってPASとエポキシ樹脂とを反応させると、エポキシ樹脂の末端のグリシジル基がPASの-SHおよび/または-SNaと反応して結合すると考えられ、さらに、この結合によって生成する水酸基が別のエポキシ樹脂のグリシジル基と反応する可能性がある。

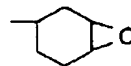
【0024】本発明の変性PAS樹脂組成物に用いられるカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。これらの中でも、シランカップリング剤が好ましく、特に好適なシランカップリング剤は下記一般式で表わされる。



式において、R¹は炭素数1~3個のアルキル基またはアルコキシ基（RO；Rは炭素数1~3個のアルキル基）、Aはフェニレン基または-(CH₂)_n（nは1~6）、Yはグリシドキシ基、-NH₂、-SH、-Cl、-NCOまたは

【0025】

【化5】



を示す。これらの中でも、特にR¹がRO（Rがメチル

基またはエチル基)、Aが $-(CH_2)_n-$ 、Yがグリシドキシ基、 $-SH$ または $-NCO$ で示される化合物が望ましい。

【0026】上記一般式で表わされるシランカップリング剤の具体例として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0027】本発明の組成物においては、エポキシ変性PASの合成時にPASと反応したエポキシ樹脂の未反応のエポキシ基および/またはPASとエポキシ基との反応により生じた水酸基とカップリング剤中の官能基(例えば、シランカップリング剤を表す前記一般式中のY)とが反応するものと考えられる。

【0028】本発明の変性PAS樹脂組成物におけるエポキシ変性PASとカップリング剤との配分割合は、エポキシ変性PAS100重量部に対してカップリング剤が好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.2~6重量部である。カップリング剤の量が0.1重量部未満では接着性が十分とは言えず、また10重量部を超えると成形加工性が低下する。

【0029】エポキシ変性PASとカップリング剤とを混合するには、両者を同一溶媒に溶解して混合攪拌する方法、または押出機などの熔融混練機を用いて混合する方法が採られる。本発明の組成物には必要に応じて他の添加剤を配合することができるが、カップリング剤は他の添加剤を加える前もしくは後、または他の添加剤と同時に加えることができる。

【0030】本発明の変性PAS樹脂組成物には、その用途に応じて種々の特性を付与する目的から、繊維状または粒子状充填剤を適量配合することができる。そのような充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、繊維状チタン酸カリウム、アスベストおよび炭化ケイ素や窒化ケイ素等を初めとする各種のウイスキー等の繊維状無機および有機充填剤、グラファイト、炭酸カルシウム、マイカ、シリカ、窒化ホウ素、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレイ、パイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、雲母、ネフェリンシナイト、フェライト、アタパルジャイト、ウォラストナイト、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラス粉、ガラスビーズ、石英、石英ガラス、鉄、亜鉛、銅、アルミニウム、ニッケ

ル等の無機粒子状充填剤が挙げられる。これらの充填剤は一種または二種以上を配合することができる。

【0031】また、本発明の変性PAS樹脂組成物は、他の多くの樹脂やエラストマーに対し優れた相溶性を示すため、未変性PASを初めとし、各種の樹脂やエラストマーとブレンドして使用することができる。ブレンドされる樹脂およびエラストマーの具体例としては、各種の未変性PAS、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルなどの単独重合体および共重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン46などのポリアミド、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリアリールサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリアリールエーテル、ポリスルフィドなどの単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、上記以外のポリエステルおよびエラストマーが挙げられる。これらの樹脂およびエラストマーを混合するには、PASとこれらの樹脂やエラストマーとの共通の同一溶媒に溶解して混合する方法および押出機等の熔融混練機を用いて混合する方法が採られる。

【0032】

【実施例】以下、実施例について本発明の変性PAS樹脂組成物の製法および特性を具体的に説明する。

参考例1

(エポキシ変性PPSの調製) 酸処理して得た重量平均分子量が38,000でNaイオン含有量が20ppmのPPS(株)トーブレン製T-4AG)8.0kgとエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製エビコート828)0.80kgをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)72kg中で240℃で3時間反応を行った。反応後、100℃まで冷却し、次いで濾過した。得られたケーキをアセトンで洗浄し、150℃で真空乾燥してエポキシ変性PPSを得た。得られた生成物のIRスペクトルをフィルム法により測定したところ、エポキシ樹脂に基づく吸収が2980, 1520, 1260, 960, 570 cm^{-1} 付近に見られた。反応前のPPSのIRスペクトルを図1に、反応後の生成物のIRスペクトルを図2にそれぞれ示す。

【0033】得られた生成物のエポキシ樹脂の付加率〔(結合エポキシ樹脂の重量/PPS樹脂の重量)×100(%)〕を次のようにしてIRスペクトルから求めた。あらかじめ、変性に使用した反応前のPPSと変性に使用したエポキシ樹脂を種々の割合でブレンドしたものから作成した検量線を用いて、エポキシ樹脂に基づく1520 cm^{-1} とPPSに基づく1580 cm^{-1} の吸光度比

から付加率を求めた。付加率は3.2%であった。

【0034】実施例1~8、比較例1~4

以下に示す成分を表1に示す割合で均一に予備混合後、異方向回転型20mmφ2軸押出機を用いて300℃で熔融混練してペレットを得た。

エポキシ変性PPS：参考例1で調製したもの。

PPS(1)：エポキシ未変性PPS、(株)トーブレ製T-4AG。

PPS(2)：参考例1においてエポキシ変性に用いたNaイオン含有量が20ppmのエポキシ未変性PPS。

シランカップリング剤(1)：γグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー(株)製A187。

シランカップリング剤(2)：γアミノプロピルトリエトキシシラン、日本ユニカー(株)製A1110。

ガラス繊維：日東紡績(株)3J-691。

【0035】得られたペレットについて、金属との接着強度を下記方法により測定した。結果を表1に示す。

【0036】金属との接着強度の測定

2枚のアルミニウム板(厚さ：0.1mm)の間に口の字形のポリイミドフィルム(厚さ：50μm)のわくをはさみ、そのわくの中にPPS樹脂組成物のペレットを入れて、熱プレス機で300℃で3分間予熱した後、100kgf/cm²で1分間加圧して、変性PPSとアルミニウムとの接着を行った。接着したアルミニウム板を巾10mmの短冊状に細断した作成した試験片について、引張試験機を用い、チャック間距離40mm、引張速度50mm/分で180°方向に引っ張って接着強度を求めた。

【0037】

【表1】

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
組成 (重量部)												
エポキシ変性 PPS	100	100	100	100	60	60	15	15	-	100	-	-
未変性 PPS (1)	-	-	-	-	-	-	45	45	100	-	60	60
" (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶剤 (1)	0.3	0.6	1.2	-	0.6	-	0.6	0.6	-	-	-	0.6
" (2)	-	-	-	0.6	-	0.6	-	-	-	-	-	-
ガラス繊維	-	-	-	-	40	40	40	40	-	-	40	40
特性												
接着強度 (kgf/cm)	1.76	2.03	2.18	2.07	1.94	1.99	1.87	1.54	0.53	1.43	0.40	1.00

【0038】

【発明の効果】本発明の変性PAS樹脂組成物は、PAS本来の良好な耐熱性、耐溶剤性などの特性を維持したまま、金属その他の無機基材との接着性に優るという特

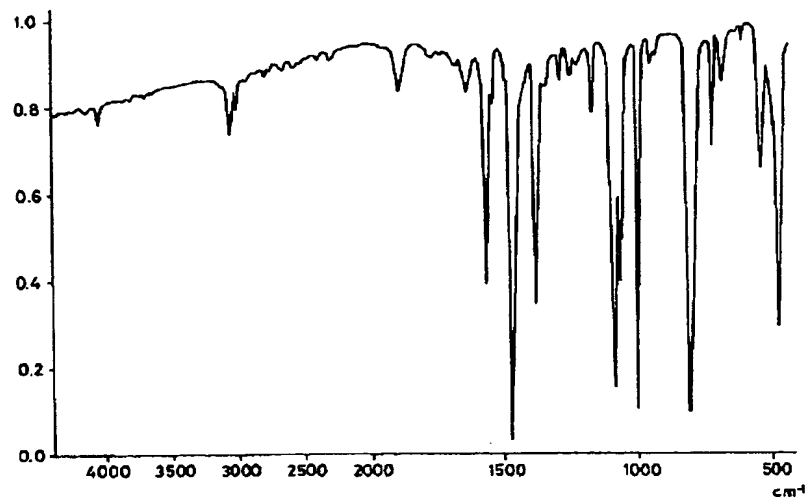
性をもっている。

【図面の簡単な説明】

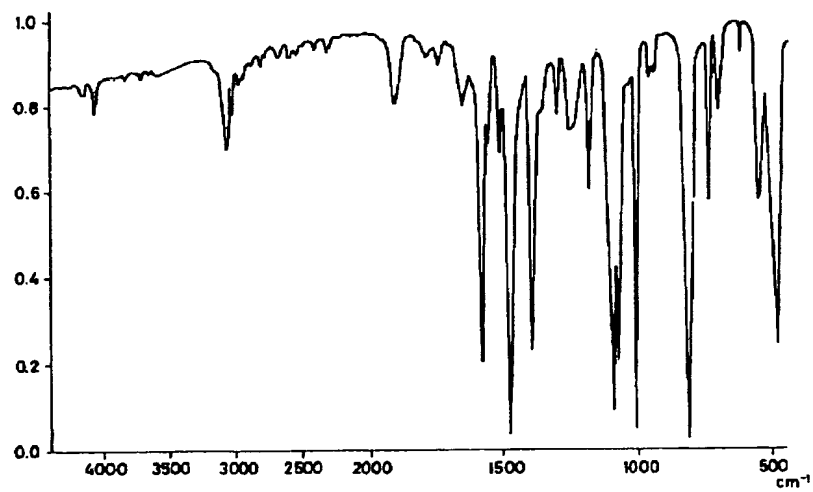
【図1】PPSの赤外吸収スペクトル。

【図2】エポキシ変性PPSの赤外吸収スペクトル。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 池田 忠生
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)11月26日

【公開番号】特開平5-239212

【公開日】平成5年(1993)9月17日

【年通号数】公開特許公報5-2393

【出願番号】特願平4-76359

【国際特許分類第6版】

C08G 75/02 NTX

81/00 NUU

C08L 81/02 LRG

【FI】

C08G 75/02 NTX

81/00 NUU

C08L 81/02 LRG

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】

【実施例】以下、実施例について本発明の変性PAS樹脂組成物の製法および特性を具体的に説明する。

参考例1

(エポキシ変性PPSの調製) 酸処理して得た重量平均分子量が38,000でNaイオン含有量が20ppm

のPPS 8.0kgとエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製エピコート828)0.80kgをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)72kg中で240℃で3時間反応を行った。反応後、100℃まで冷却し、次いで濾過した。得られたケーキをアセトンで洗浄し、150℃で真空乾燥してエポキシ変性PPSを得た。得られた生成物のIRスペクトルをフィルム法により測定したところ、エポキシ樹脂に基づく吸収が2980, 1520, 1260, 960, 570cm⁻¹付近に見られた。反応前のPPSのIRスペクトルを図1に、反応後の生成物のIRスペクトルを図2にそれぞれ示す。